



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202008155

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

孟勇彪, 李志, 王林, 等. 中试鸟粪石流化床反应器回收污泥强化厌氧释磷上清液中的磷及产品分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1377-1385.

MENG Yongbiao, LI Zhi, WANG Lin, et al. P-recovery as struvite from the enhanced anaerobic phosphorus release supernatant in a pilot-scale fluidized bed reactor and characterization of the product[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1377-1385.

中试鸟粪石流化床反应器回收污泥强化厌氧释磷上清液中的磷及产品分析

孟勇彪¹, 李志^{1,2}, 王林^{1,3}, 李咏梅^{1,3,*}

1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

2. 上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200092

3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092

第一作者: 孟勇彪(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: myongbiao@tongji.edu.cn

*通信作者: 李咏梅(1968—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污水处理与资源化。E-mail: liyongmei@tongji.edu.cn

摘要 为了探究鸟粪石结晶成粒技术在实际工程中的应用效果及回收的鸟粪石产品作为缓释肥的可能性, 利用大规模中试鸟粪石流化床反应器(25 m³·d⁻¹)处理天津市某污泥厂污泥强化厌氧释磷上清液, 探究不同培养时间下鸟粪石结晶成粒情况并系统分析收获的鸟粪石颗粒品质。结果表明, 在反应周期内, 磷回收率达到 95%, 鸟粪石颗粒平均粒径随反应时间逐渐增大, 由最初的 0.340 mm 增至 0.563 mm, 纯度均在 90% 左右, 颗粒形貌呈不规则短柱状。采用 visual Minteq3 软件模拟、X 射线衍射光谱(EDX)分析和拉曼光谱等手段进行分析发现, 鸟粪石颗粒含有无定形磷酸钙(ACP, Ca₃(PO₄)₂·xH₂O)、碳酸钙(CaCO₃)及少量有机物等杂质沉淀。回收的鸟粪石颗粒中 Pb、As、Cr 等重金属含量均低于现行国家化肥控制标准(GB/T 23349-2009)限值, Hg 和 Cd 均未检出。因此, 该中试工艺中的鸟粪石有较好的回收利用价值。经济分析结果表明, 鸟粪石结晶成粒技术回收每吨污泥厌氧消化上清液中磷的成本为 0.46 元。

关键词 鸟粪石; 中试流化床反应器; 污泥强化厌氧释磷上清液; 颗粒品质表征; 共沉淀物

磷是一种日益匮乏的稀缺资源, 以现有磷矿开采技术, 可被经济开采出来的磷矿资源实际上只能使用约 50 年时间^[1]。此外, 全球开采的磷矿石中约 80% 用于农业生产, 其中仅有 40% 被农作物吸收利用, 大量磷流失进入水体中, 导致水体富营养化^[2]。通过技术手段从污水中回收磷, 既能够解决磷污染问题, 又能够实现磷资源的可持续利用, 具有较高的环境效益和经济效益。

鸟粪石(MgNH₄PO₄·6H₂O, MAP)结晶成粒法是目前普遍认可的一种磷回收方法, 其工艺操作简单, 可以有效去除废水中氮磷污染物, 且可将回收的鸟粪石作为优质缓释肥^[3], 应用于农业生产或其他领域, 因此, 受到国内外研究人员的广泛关注。吴健等^[4]采用中试流化床反应器回收污泥液中的磷(50~65 mg·L⁻¹), 处理规模为 2 m³·d⁻¹, 磷回收率可达 85%, 鸟粪石颗粒平均粒径为 0.74 mm,

收稿日期: 2020-08-05; 录用日期: 2020-12-07

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07306001)

其纯度为 98.23%。岛根县污水厂^[5]采用流化床回收污泥厌氧消化上清液中的磷 ($100\sim 110\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 磷去除率可达 90%, 鸟粪石粒径为 $0.5\sim 1.0\text{ mm}$, 每日可回收 $500\sim 550\text{ kg}$ 鸟粪石用作农业肥料。MAVINIC 等^[6]用中试反应器处理污水厂污泥厌氧上清液中的磷, 磷去除率可达 90% 以上。虽然鸟粪石结晶成粒技术已在海外实现工程化应用^[7-10], 但往往集中在鸟粪石结晶的工艺变量 (pH、构晶离子比、过饱和度、外来离子等) 的影响方面, 缺乏对产品质量 (粒径、纯度、形貌、共沉淀物、有机物分析、重金属含量) 的系统研究。而国内对鸟粪石结晶研究仍集中在实验室研究, 工程应用较少。

本研究利用较大规模中试流化床反应器 (处理规模为 $25\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$) 对强化污泥厌氧释磷后的上清液进行了回收, 对不同培养时间下的鸟粪石结晶成粒进行了研究, 并对颗粒品质 (粒径、纯度、共沉淀物分析、有机物含量、重金属含量) 进行了系统分析, 且对过程进行了经济分析, 为回收的鸟粪石作为缓释肥提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验水质

本研究实验对象为天津某污泥厂中试基地投加硫化钠强化污泥厌氧释磷后的污泥上清液, 其中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $(50.54\pm 0.33)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为 $(32.06\pm 0.20)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Ca^{2+} 质量浓度为 $(96.24\pm 1.60)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Mg^{2+} 质量浓度为 $(42.41\pm 0.13)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验分别使用六水合氯化镁 ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化铵 (NH_4Cl) 为补充镁源和氮源, 并采用 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液作为碱源。中试药剂纯度均为工业级。

1.2 实验装置与运行

鸟粪石结晶成粒中试系统 (图 1) 设置在天津市某污泥处理厂, 装置主要包括流化床反应器柱体、沉淀池、pH 在线监测系统 and 自动加药系统 4 部分。其中, 流化床反应器由碳钢制成, 反应器柱体从上至下分为沉淀区、晶体生长区、晶体收集区、进水区, 总体积为 1000 L , 总高为 3.70 m , 处理规模为 $25\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 。污泥上清液由流化床底部进入反应器, 在进水区与外加氯化镁溶液充分混合, 外加 NaOH 溶液保证反应所需碱度, 继而与投加的鸟粪石晶种接触反应。随着反应的进行, 晶体的尺寸逐渐增大, 最终克服上升水流的作用沉入反应器底部。反应器为间歇式运行, 每个运行周期为 36 h , 每隔 6 h 取进水、流化床出水, 测定 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等指标的浓度, 并从收集区取出结晶产物, 用蒸馏水冲洗 3 次后在室温下晾干, 测定其纯度和粒径, 并对结晶产物进行组分和形态分析。运行周期结束后, 排空流化床, 再重新运行。本文的研究结果为中试系统稳定运行几个周期后的结果。

实验运行工况参考小试实验得到的最优工况^[11], 结合中试系统实际情况, 采用反应器运行周期为 36 h , 调节反应器各离子摩尔比为 $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}=1:6:1.1$, 采用 DP5000 型 pH 自动控制仪 (Milton Roy, 美国) 维持反应器内 pH 为 9.0。在反应器每周期开始运行前投加 400 g 鸟粪石 (平均粒径为 $(340\pm 20)\text{ }\mu\text{m}$), 以提高 MAP 的结晶速率^[12]。

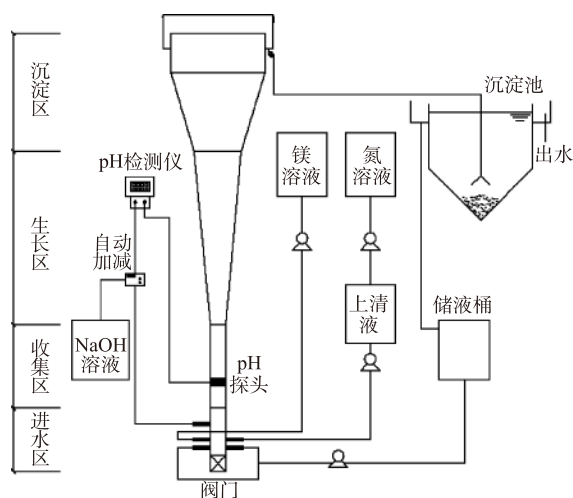


图 1 MAP 结晶成粒中试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the pilot-scale struvite pellet crystallization system

1.3 水质分析方法

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用钼锑抗分光光度法测定 (UV-754), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定 (UV-754), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-Agilent-720ES) 测定, 有机物总量 (TOC)^[13] 采用 TOC 仪 (型号 TOC-V_{CPH}) 测定。

1.4 MAP 品质表征方法

鸟粪石的纯度^[14] 根据式 (1) 进行计算。

$$\mu_{\text{MAP}} = \frac{C_{\text{N}}V/M_{\text{N}}M_{\text{MAP}}}{m_{\text{p}}} \quad (1)$$

式中: μ_{MAP} 为鸟粪石的纯度; C_{N} 为 MAP 溶解后测得的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为定容的体积, L; M_{N} 为 N 的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_{MAP} 为鸟粪石的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; m_{p} 为 MAP 样品的质量, g。

鸟粪石平均粒径的测定方法^[15] 如下: 收集的鸟粪石样品烘干后称量其总质量 m_{T} , 之后采用不同目数的筛子逐级筛取鸟粪石颗粒, 筛选结束后分别称量不同粒径区间的鸟粪石质量 m_i , 则平均粒径根据式 (2) 进行计算。

$$D = \sum_{i=1}^8 \left(\frac{a_i - b_i}{2} \right) \omega_i \quad (2)$$

式中: D 为平均粒径, mm; a_i 、 b_i 为粒径区间边界值, mm; ω_i 为粒径在此区间颗粒的质量分数。

利用扫描电子显微镜 (SEM, 型号 PHILIPS-XL30) 和 X 射线衍射 (XRD, 型号 D8-Advance) 对鸟粪石颗粒进行形态分析; 利用 X 射线衍射光谱 (EDX, 型号 PHILIPS-FD-1C-80) 和拉曼光谱 (型号 RamSpec-1) 对鸟粪石颗粒进行组分分析; 采用 visual Minteq3 软件对鸟粪石共沉淀物进行模拟分析。

2 结果与讨论

2.1 中试系统运行效果

中试系统运行过程中各组分进出水浓度及去除率如图 2 所示。在反应周期内, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率稳定在 95% 左右 (图 2(a)), 反应器出水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度保持在 $2.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率较低 (图 2(b)), 平均去除率为 14.7%, 其主要原因是进水氨氮相对过量。 Mg^{2+} 去除率由反应 6 h 的 47.1% 降至 18 h 的 40.5% (图 2(c)), 之后去除率保持稳定。 Ca^{2+} 去除率随着反应时间的增加而降低 (图 2(d)), 由反应 6 h 的 55.4% 降至 36 h 的 26.8%, 出水 Ca^{2+} 浓度随反应时间的延长而增加。由此可见, 中试鸟粪石结晶成粒系统运行较为稳定, 磷回收率较高, 可达到 95% 左右。

2.2 中试 MAP 颗粒品质表征

1) 粒径与纯度的测定。不同反应时间下鸟粪石的粒径与纯度如表 1 所示。随着反应时间的增加, MAP 产物的平均粒径逐渐增大, 由反应 6 h 的 0.340 mm 增至 36 h 的 0.563 mm, 最大粒径均为 1.4~2.36 mm。鸟粪石粒径累积分布结果 (图 3) 表明, MAP 粒径分布在 0.043~2.36 mm, 反应 6 h 的 MAP 粒径主要分布在 0.15~0.65 mm, 反应 36 h 后, MAP 粒径主要分布在 0.27~1.4 mm。这进一步说明: 随着反应时间的延长, MAP 粒径分布逐渐增大。鸟粪石产品粒径大小需求取决于鸟粪石的最终应用。当鸟粪石被用作肥料时, 较大的晶体粒径有利于鸟粪石的回收、储存、运输和施用, 且粒径越大, 肥料释放速率越慢, 对土壤影响时间越长, 有利于作物对养分的吸收^[16]。鸟粪石热解及循环处理高氨氮废水时, 粒径小的颗粒具有较大的比表面积, 有利于氨的吸收^[17]。中试 MAP 粒径虽为微米级别, 但仍有应用前景。

颗粒纯度是鸟粪石的一个重要指标。较高的 MAP 纯度可以提高其作为肥料的效果, 提高其市场价格, 从而创造更好的经济效益^[18]。中试实验在不同反应时间下生成的 MAP 纯度均在 90% 左右, 这说明生成的 MAP 纯度较高。对最终收集的 MAP 进行了 XRD 分析, 由图 4 可以看出, 通过

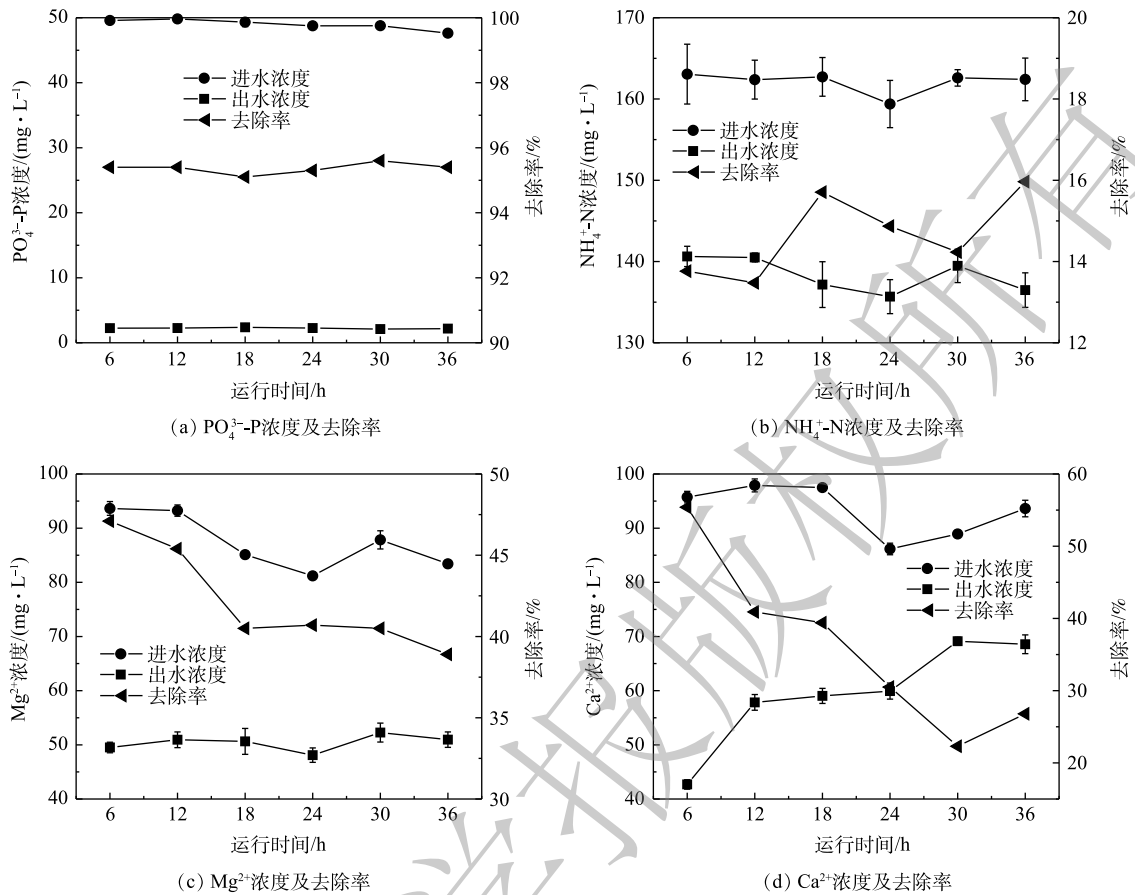


图2 各组分进出水浓度及其去除率

Fig. 2 Influent and effluent concentrations of each component and their removal efficiency

表1 不同反应时间下MAP粒径和纯度
Table 1 Crystal size and the purity of MAP at different reaction time

反应时间/h	平均粒径/mm	最大粒径/mm	纯度/%
6	0.340	1.4~2.36	89.3
12	0.449	1.4~2.36	89.7
18	0.453	1.4~2.36	90.4
24	0.486	1.4~2.36	90.2
30	0.538	1.4~2.36	90.1
36	0.563	1.4~2.36	90.3

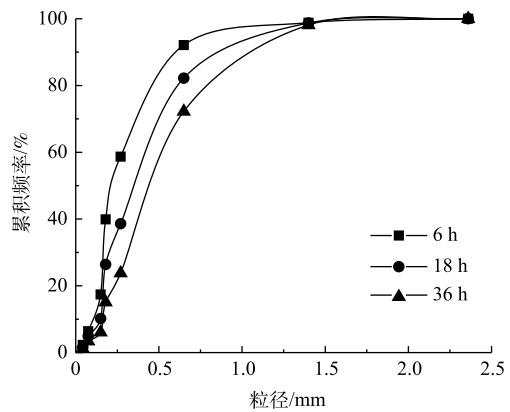


图3 鸟粪石粒径累积分布

Fig. 3 Cumulative distribution of struvite pellet size

与鸟粪石标准图谱对比，中试实验运行形成的鸟粪石XRD图谱与标准图谱特征峰吻合较好，通过Jade软件分析的匹配产物为鸟粪石，FOM值为1.008，这进一步验证了收获的MAP颗粒具有较高的纯度。

2) 晶体形貌特征。各时间段收获的MAP颗粒扫描电镜(SEM)结果类似。其中反应36 h后的MAP颗粒的SEM图如图5所示。由图5(a)可以看出，鸟粪石属斜方晶系，晶型呈不规则短柱

状, 与 CHO 等^[19]的研究结果类似。颗粒表面较为粗糙, 存在附着物。5 000 倍放大图可以更清楚看出颗粒表面存在附着物。

3) MAP 共沉淀物分析。利用 visual Minteq3 软件对鸟粪石共沉淀物进行了分析。模拟结果表明, 无定形磷酸钙 (ACP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、碳酸钙 (CaCO_3)、白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、羟基磷灰石 (HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) 等杂质沉淀的 SI 值分别为 3.47、0、1.03、11.38、0, 均大于等于 0, 可能与鸟粪石共同沉淀于颗粒中。然而, LAND^[20]的研究结果表明, 在无微生物调节作用、地表温压条件下, 即使溶液处于过饱和状态, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 沉淀也无法形成。ABBONA 等^[21]的研究发现 HAP 会受到溶液中 Mg^{2+} 的抑制而难以形成沉淀。因此, 实际鸟粪石共沉淀物中不含有 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 HAP。

为验证软件模拟结果, 对最终收集的 MAP 颗粒进行了 EDX 分析。EDX 中元素的定量分析结果如表 2 所示。颗粒中含有 C、O、Mg、P、Ca 等元素。颗粒中磷镁原子摩尔比为 1.52, 对比纯净 MAP 各离子摩尔比 ($\text{P}:\text{N}:\text{Mg}=1:1:1$)。这说明除 MAP 外, 有一部分磷形成了其他沉淀 (ACP 等)。Ca 的原子百分比仅为 1.36, 说明 MAP 颗粒中存在少量的钙盐杂质 (ACP、 CaCO_3 等)。

为辅助验证 EDX 结果, 对收获的 MAP 颗粒进行了拉曼光谱分析。有研究^[22]表明, 鸟粪石晶体存在 4 个拉曼振动峰, 分别为 950 (PO_3 对称伸缩)、565 (PO_3 反对称伸缩)、1 440 (NH_4 - ν_4 伸缩振动)、1 700 cm^{-1} (NH_4 - ν_2 伸缩振动)。碳酸钙的振动峰^[23]分别为 283、713 和 1 086 cm^{-1} 。中试 MAP 拉曼光谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出, 中试鸟粪石振动峰分别为 564、948、1 451、1 687 cm^{-1} , 相比于鸟粪石标准振动峰存在偏移。 PO_4 有 ν_1 、 ν_2 、 ν_4 等 3 个拉曼振动主峰, 分别为 950、435 和 565 cm^{-1} , ν_3 由于峰弱, 故暂不考虑^[24]。实际鸟粪石 ν_2 (PO_4) 由 435 cm^{-1} 偏移至 437 cm^{-1} , ν_4 (PO_4) 由 565 cm^{-1} 偏移至 564 cm^{-1} , 这说明 MAP 颗粒中含有其他磷沉淀。结合 Minteq3 软件模拟和 EDX 的实验分析结果可知, ACP 也为 MAP 颗粒的共沉淀物。

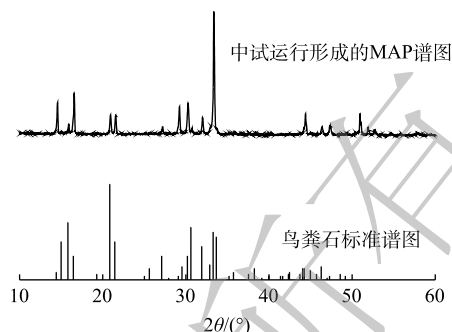


图 4 收获的鸟粪石 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the harvested struvite pellets

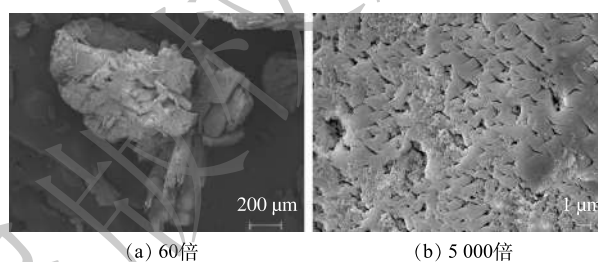


图 5 收获的鸟粪石颗粒的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the harvested struvite pellets

表 2 鸟粪石 EDX 定量分析

Table 2 Quantitative analysis of MAP by EDX

元素	重量百分比/%	原子百分比/%
C	7.23	11.58
O	47.25	56.79
N	1.86	2.56
Mg	13.92	11.01
P	26.91	16.71
Ca	2.83	1.36
总量	100	100

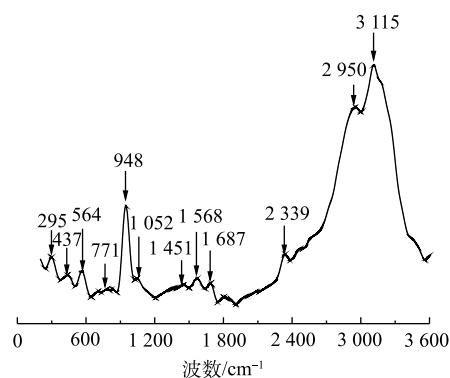


图 6 MAP 颗粒拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of MAP pellets

沉淀振动峰 295、771、1 052 cm^{-1} 为 CaCO_3 的振动峰, 这说明 MAP 颗粒中含有碳酸钙沉淀。

除了鸟粪石、 CaCO_3 振动峰之外, 拉曼光谱图上还有 1 568、2 339、2 950、3 115 cm^{-1} 等振动峰。根据 DOLLISH 等^[25] 对有机物的拉曼振动研究结果, 烷烃类 C—H 的主要振动峰在 2 700~3 000 cm^{-1} 、C—C 键主要在 950~1 150 cm^{-1} , 醇类的拉曼光谱振动位置与烷烃类似, 酮类的主要特征峰在 1 100~1 800 cm^{-1} , 苯及其衍生物的拉曼振动峰主要在 3 000~3 100 cm^{-1} 。这说明脱水液中烷烃、醇类、酮类、苯及其衍生物等部分有机物在 MAP 结晶过程中与鸟粪石共沉淀。RYU 等^[26] 也发现鸟粪石沉淀会导致部分有机物的去除, 从而降低了鸟粪石的纯度。PING 等^[27] 研究发现, 污泥液中 SS 会吸附和裹夹有机物进入 MAP 颗粒中, 厌氧释磷上清液中的 SS 含量较高, 因此, 可能有部分有机物被 SS 带入鸟粪石。对中试各时间段 MAP 颗粒的 TOC 测定发现, MAP 颗粒中有机物含量较少, TOC 平均含量为 1.2%。

4) 颗粒中重金属分析。铅 (Pb)、汞 (Hg)、铬 (Cr)、砷 (As)、镉 (Cd) 是 5 种对人体毒害最大的重金属。这些重金属可以通过食物链在生物体内不断积累, 对动物和人体健康产生负面影响。废水中 Pb、Hg、Cr、As、Cd 等重金属在结晶过程中可能与鸟粪石共沉淀^[28-30], 从而降低回收沉淀物的纯度, 阻碍鸟粪石作为肥料的再利用, 同时对农业种植物和环境造成巨大威胁。重金属离子会与污泥上清液中的悬浮固体相络合, 然后与鸟粪石共沉淀^[31]。NEGM 等^[32] 研究发现重金属易与有机物螯合, 被有机物带入鸟粪石。因此, 污泥上清液中的重金属离子可能在鸟粪石形成过程中进入 MAP 颗粒中, 需要对中试 MAP 颗粒中重金属含量进行测定。中试 MAP 颗粒中的重金属含量检测结果如表 3 所示。由表 3 可见, MAP 颗粒中重金属含量均较低, Hg 和 Cd 均未检出, Pb、Cr 和 As 的质量分数也较小, 均小于肥料中国家标准限值 (GB/T 23349-2009), 这说明中试流化床回收的 MAP 颗粒有较好的回收利用价值, 不存在用作肥料时重金属污染的风险。

2.3 经济分析

鸟粪石结晶成粒法回收污泥释磷上清液中磷酸盐的运行成本主要取决于投加的药剂费用^[33]。中试鸟粪石反应器稳定运行 1 个周期后, 每吨污泥消化上清液可回收 0.48 kg 鸟粪石, 结合目前工业级药剂价格 (NH_4Cl 为 1 200 元· t^{-1} 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 800 元· t^{-1} 、 NaOH 为 2 500 元· t^{-1}) 以及鸟粪石的市场价格 (1 760 元· t^{-1} ^[10]), 则处理每吨污泥厌氧消化上清液的成本为 0.46 元 (表 4)。在实际运用过程中, 若处理对象 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 Mg^{2+} 含量高, 药剂成本将降低, 从而提高鸟粪石结晶成粒法的经济效益。此外, SHU 等^[34] 的研究表明, 采用鸟粪石法回收污泥厌氧消化上清液中的磷可以节省污泥处理处置成本 (1 000 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 处理规模的污水厂每天节省 0.26 美元· d^{-1}) 和因鸟粪石沉积导致的消化液管道清理费用 (1 000 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 处理规模的污水厂每天节省 4.0~19.9 美元· d^{-1})。鸟粪石法回收上清液中的磷可以缓解因磷排放导致的水体富营养化问题。MOLINOS 等^[35] 采用影子价格的方法计算得出每少往环境中排放 1 kg 的磷, 获得环境效益

表 3 肥料中重金属限值与 MAP 颗粒重金属对比
Table 3 Comparison of heavy metals content in struvite and heavy metal limits in fertilizer

元素	产物值/%	肥料标准限值/%
Pb	0.004 3	0.020 0
Hg	—	0.000 5
Cr	0.004 2	0.050 0
As	0.000 9	0.001 2
Cd	—	0.001 0

注: “—”表示未检出。

表 4 中试药剂费用分析
Table 4 Analysis of reagent costs in pilot scale test

项目	市场价/ (元· t^{-1})	每吨上清液药剂 投加量/kg	上清液处理 费用/(元· t^{-1})
NH_4Cl	1 200	0.52	-0.62
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	800	0.39	-0.31
NaOH	2 500	0.15	-0.37
鸟粪石	1 760	0.48	+0.84
总计			-0.46

注: “+”表示收益; “-”表示投入。

为 42.47 欧元。若考虑鸟粪石回收污泥厌氧消化上清液中磷的其他经济效益和环境效益, 鸟粪石结晶成粒法在经济上是可行的。

3 结论

1) 在 $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+):n(\text{Mg}^{2+})=1:6:1.1$ 、 $\text{pH}=9$ 、反应时长为 36 h 的条件下, 磷的回收率达到 95% 左右, 生成的鸟粪石属斜方晶系, 呈不规则短柱状, 且颗粒纯度较高 (90% 左右)。随着反应时间的延长, 中试 MAP 颗粒的平均粒径逐渐增大。生成的 MAP 颗粒最大粒径为 1.4~2.36 mm。

2) 采用 visual Minteq3 软件模拟和 EDX、拉曼光谱分析方法相结合可知, 中试 MAP 颗粒中共沉淀物主要为碳酸钙、ACP 以及少量的有机物。

3) 中试 MAP 颗粒中 Pb、Cr 和 As 的质量分数分别为 0.004 3、0.004 2 和 0.000 9, 低于现行的国家化肥重金属标准限值 (GB/T 23349-2009), Hg、Cd 等重金属未检出, 有较好的回收利用价值。

4) 处理 1 t 污泥厌氧消化上清液的成本为 0.46 元, 若考虑鸟粪石回收的其他经济效益 (污水厂污泥处理处置费用降低、消化液管道维修费等) 及环境效益, 鸟粪石结晶成粒技术在经济上是可行的。

参考文献

- [1] GILBERT N. Environment: The disappearing nutrient[J]. *Nature*, 2009, 461: 716-718.
- [2] CORDELL D, DRANGERT J O, WHITE S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. *Global Environment Change: Human and Policy Dimensions*, 2009, 19: 292-305.
- [3] RYU H D, LIM C S, KANG M K, et al. Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221-222: 248-255.
- [4] 吴健, 平倩, 李咏梅. 鸟粪石结晶成粒技术回收污泥液中磷的中试研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 941-947.
- [5] UENO Y, FUJII M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant[J]. *Environmental Technology*, 2001, 22(11): 1373-1381.
- [6] MAVINIC D S, KOCH F A, HUANG H, et al. Phosphorus recovery from anaerobic digester supernatants using a pilot-scale struvite crystallization process[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, 6(5): 561-571.
- [7] BATTISTONI P, PACI B, FATONE F, et al. Phosphorus removal from anaerobic supernatants: Start-up and steady-state conditions of a fluidized bed reactor full-scale plant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(2): 663-669.
- [8] JABR G, SAIDAN M, HMOUND A L. Phosphorus recovery by struvite formation from Al Samra municipal wastewater treatment plant in Jordan[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 146: 315-325.
- [9] BATTISTONI P, BOCCADORO R, PAVAN P, et al. Struvite crystallisation in sludge dewatering supernatant using air stripping: The new full-scale plant at Treviso (Italy) sewage works[C]//Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes. Noordwijkerhout, the Netherland, 2001: 12-14.
- [10] MUNCH E V, BARR K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Water Research*, 2001, 35(1): 151-159.
- [11] 李咏梅, 平倩, 马璐艳. 鸟粪石成粒法回收污泥液中的磷及颗粒品质表征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(6): 912-917.
- [12] LIU Z, ZHAO Q, WEI L, et al. Effect of struvite seed crystal on MAP crystallization[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86: 1394-1398.

- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] HAO X D, WANG C C, LAN L. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(8): 1687-1692.
- [15] IQBAL M, MAVINIC D S. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 1187-1194.
- [16] MIN K J, KIM D, LEE J, et al. Characteristics of vegetable crop cultivation and nutrient releasing with struvite as a slow-release fertilizer[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(33): 34332-34344.
- [17] MASUDA T, OGINO I, MUKAI S R. Immobilization of magnesium ammonium phosphate crystals within microchannels for efficient ammonia removal[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(2): 359-365.
- [18] LI B, BOIARKINA I, YU W, et al. Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 1244-1256.
- [19] CHO J H, LEE J E, RA C S. Microwave irradiation as a way to reutilize the recovered struvite slurry and to enhance system performance[J]. *Journal of Animal Science and Technology*, 2009, 51: 337-342.
- [20] LAND L S. Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-Fold oversaturation after 32 years[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4(3): 361-368.
- [21] ABBONA F, BARONNET A. A XRD and TEM study on the transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of magnesium[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 165(1/2): 98-105.
- [22] CAPDEVIELLE A, SYKOROVA E, BISCANSC B, et al. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater: Determination of the optimal process parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245: 357-269.
- [23] EDWARDS H G M, VILLAR S E J, JEHLICKA J, et al. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(10): 2273-2280.
- [24] KAZANCI M, FRATZL P, KLAUSHOFER K. Complementary information on in vitro conversion of amorphous (precursor) calcium phosphate to hydroxyapatite from Raman microspectroscopy and wide-angle X-ray scattering[J]. *Calcified Tissue Information*, 2006, 79(5): 354-359.
- [25] DOLLISH F R, FATELEY W G, BENTLEY F F. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*[M]. Wiley: New York, NY, USA, 1974.
- [26] RYU H D, LEE S I. Application of struvite precipitation as a pretreatment in treating swine wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(4): 563-572.
- [27] PING Q, LI Y M, WU X H, et al. Characterization of morphology and component of struvite pellets crystallized from sludge dewatering liquor: Effects of total suspended solid and phosphate concentrations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 261-269.
- [28] TANG C J, LIU Z G, PENG C, et al. New insights into the interaction between heavy metals and struvite: Struvite as platform for heterogeneous nucleation of heavy metal hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 60-69.
- [29] HUANG H M, LI B, LI J, et al. Influence of process parameters on the heavy metal (Zn^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+}) content of struvite obtained from synthetic swine wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 658-665.
- [30] LIN J R, CHEN N, PAN Y M. Arsenic incorporation in synthetic struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): A synchrotron XAS and single-

- crystal EPR study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12728-12735.
- [31] CHU D Y, YE Z L, CHEN S H, et al. Comparative study of heavy metal residues in struvite products recovered from swine wastewater using fluidised bed and stirred reactors[J]. *Water Science Technology*, 2018, 78(8): 1642-1651.
- [32] NEGM N A, ALI H E. Modification of heavy metal uptake efficiency by modified chitosan/anionic surfactant systems[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2010, 10(3): 218-224.
- [33] DANESHGAR S, BUTTAFAVA A, CALLEGARI A, et al. Economic and energetic assessment of different phosphorus recovery options from aerobic sludge[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 223: 729-738.
- [34] SHU L, SCHNEIDER P, JEGATHEESAN V, et al. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(17): 2211-2216.
- [35] MOLINOS S M, HERNANDEZ S F, SALA G R, et al. Economic feasibility study for phosphorus recovery processes[J]. *Ambio*, 2011, 40(4): 408-416.

(责任编辑: 曲娜)

P-recovery as struvite from the enhanced anaerobic phosphorus release supernatant in a pilot-scale fluidized bed reactor and characterization of the product

MENG Yongbiao¹, LI Zhi^{1,2}, WANG Lin^{1,3}, LI Yongmei^{1,3,*}

1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co. Ltd., Shanghai 200092, China

3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: liyongmei@tongji.edu.cn

Abstract In order to explore the application of struvite crystallization technology in actual engineering and the possibility of recycled struvite as a slow release fertilizer, a large pilot-scale struvite fluidized bed reactor ($25 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) was used to recover phosphorus from the enhanced anaerobic phosphorus release supernatants derived from a sludge treatment plant in Tianjin. Struvite crystallization at different reaction times was investigated and the quality of harvested struvite pellet was systematically analyzed. The results indicate that the recovery efficiency of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ was around 95%. The average crystal size of struvite increased from 0.340 mm to 0.563 mm with the increase of reaction time. The purity of struvite reached 90% and its particle morphology was irregular column. Analysis by Raman spectroscopy, energy dispersive X-ray (EDX) and software visual Minteq3 showed that some impure precipitates of calcite, amorphous calcium phosphate (ACP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and little organic compounds occurred in struvite. The contents of heavy metals such as Pb, As, Cr were below the limits of heavy metal contents regulated by the current fertilizer control standards in China (GB/T 23349-2009). Mercury (Hg) and cadmium (Cd) were not detected. Therefore, the harvested struvite had good recovery and application value. Economic analysis indicates that the cost of struvite crystallization technology for phosphorus recovery is $0.46 \text{ yuan} \cdot \text{t}^{-1}$ anaerobic digestion supernatant.

Keywords struvite; pilot scale fluidized bed reactor; enhanced anaerobic phosphorus release supernatant; characterization of particle quality; co-precipitates